

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masaya KATSUMATA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: HEAT EXCHANGER TUBE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-128170	May 6, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
C. Irvin McClelland

Registration No. 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

05P15734~15737/1  
VS 15734 / 1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    5 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 2 8 1 7 0  
Application Number:

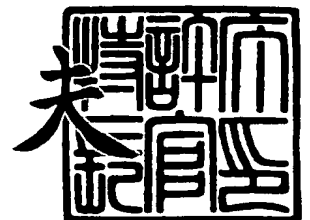
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 8 1 7 0 ]

出      願      人                      三 菱 ア ル ミ ニ ウ ム 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 9 9 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 J97518A1

【提出日】 平成15年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 21/00

【発明の名称】 熱交換器用チューブ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市平松 8 5 番地 三菱アルミニウム株式会社  
技術開発センター内

【氏名】 勝又 真哉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市平松 8 5 番地 三菱アルミニウム株式会社  
技術開発センター内

【氏名】 兵庫 靖憲

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市平松 8 5 番地 三菱アルミニウム株式会社  
技術開発センター内

【氏名】 渡部 晶

【特許出願人】

【識別番号】 000176707

【氏名又は名称】 三菱アルミニウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱交換器用チューブ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al合金押出管の外表面に、Si粉末とZn含有フラックスとが含まれてなるフラックス層を形成させてなり、

前記Al合金押出管に対する前記Si粉末の塗布量が $1\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であり、前記Zn含有フラックスの塗布量が $5\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であることを特徴とする熱交換器用チューブ。

【請求項2】 前記Zn含有フラックスは、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{KZnF}_3$ のうちの少なくとも1種以上のZn化合物を含むものであることを特徴とする請求項1に記載の熱交換器用チューブ。

【請求項3】 前記Si粉末の最大粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の熱交換器用チューブ。

【請求項4】 前記Al合金押出管はSiを0.5質量%以上1.0質量%以下の範囲で含有し、Mnを0.05質量%以上1.2質量%以下の範囲で含有し、残部がAl及び不可避免的不純物であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の熱交換器用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱交換器用チューブに関するものであり、特に、耐食性に優れた熱交換器用チューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、熱交換器は、図2に示されるように、ヘッダーパイプ5と称される左右一对の管体と、そのヘッダーパイプ5の間に互いに平行に間隔を空けて設けられたアルミニウム合金からなる多数のチューブ1と、チューブ1、1同士の間設けられたフィン6とで構成されている。そして各チューブ1…の内部空間とヘッダーパイプ5の内部空間を連通させ、ヘッダーパイプ5の内部空間と各チューブ1…の内部空間とを連通させる。

ブ 1 の内部空間に媒体を循環させ、前記フィン 6 を介して効率良く熱交換ができるようになっている。

#### 【0003】

この熱交換器を構成する各チューブ 1 は、図 1 の斜視図に示されるような複数の冷媒通路穴 4 を有する断面偏平状の A l 合金押出管 3 の表面に、ろう材粉末を含有したフラックスを塗布することによりフラックス層 2 を形成した熱交換器用チューブ 1 1 を用いて作られることが知られており、前記 A l 合金押出管 3 には押出し加工性の優れた J I S 1 0 5 0 が用いられており、前記フラックス層 2 に含まれるろう材としては、S i 粉末、A l - S i 系合金粉末、または A l - S i - Z n 系合金粉末が使用されることも知られている。

#### 【0004】

これら従来の熱交換器用チューブ 1 1 を用いて熱交換器を作製するには、互いに平行に間隔を空けて設けられたヘッダーパイプ 5 に対して熱交換器用チューブ 1 1 を直角に架設し、各熱交換器用チューブ 1 1 の端部をヘッダーパイプ 5 の側面に設けられた開口（図示せず）に挿入し、この熱交換器用チューブ 1 1 の間に波形のフィン 6 を配置して組み立て、得られた組立体を加熱炉に装入し加熱すると、熱交換器用チューブ 1 1 のろう材によりヘッダーパイプ 5 とチューブ 1 がろう付けされ固定されるとともにチューブ 1、1 同士の間に波形のフィン 6 がろう付けされ固定された熱交換器が得られる。

#### 【0005】

熱交換器を構成するチューブ 1 の肉厚は、熱交換を効率よく行う観点から、ヘッダーパイプ 5 などに比べて薄くなっている。このため、チューブとヘッダーパイプがほぼ同一の速度で腐食した場合、先にチューブに穴が空き、そこから媒体が漏れるおそれがある。従って熱交換器では、主にチューブの防食対策が重要な課題になっている。

#### 【0006】

そこで、従来の熱交換器では、熱交換器用チューブ 1 1 の耐食性を向上するために、Z n を主体として含む犠牲陽極層をチューブ表面に形成している。この犠牲陽極層を形成するには、通常、Z n 溶射法や、Z n 含有フラックスを塗布する

などの方法が知られている。下記特許文献1にはZn含有フラックスの例が開示されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平7-227695号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、溶射法で犠牲陽極層を形成しようとした場合は、溶射量を正確に制御することが困難であり、犠牲陽極層をチューブ表面上に均一に形成できず、チューブの防食効果を高めることができないといった問題があった。

また、上記特許文献1に記載のZn含有フラックスを用いた場合、フラックスとZnを同時にチューブ表面に供給するので確かにチューブの耐食性が向上するように思えるが、実際には、浸漬塗布やロールコートといった一般的な塗布方法では安定した塗布条件を得るのが難しいため、Zn含有フラックスを均一に塗布するのが困難であった。そのため、犠牲陽極層におけるZn分布が不均一となり、その結果Znが高濃度の部分から優先的に腐食され、チューブの耐食性が不十分な状況であった。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐腐食性がより優れた熱交換器用チューブを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明の熱交換器用チューブは、Al合金押出管の外表面に、Si粉末とZn含有フラックスとが含まれてなるフラックス層を形成させてなり、前記Al合金押出管に対する前記Si粉末の塗布量が $1\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であり、前記Zn含有フラックスの塗布量が $5\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であることを特徴とする。

また、前記Zn含有フラックスは、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{KZnF}_3$ のうち

の少なくとも1種以上のZn化合物を含むものであることが好ましい。

#### 【0011】

係る熱交換器用チューブによれば、Si粉末とZn含有フラックスとが混合されて塗布されるので、ろう付け時にSi粉末が熔融してろう液となり、このろう液にフラックス中のZnが均一に拡散し、チューブ表面に均一に広がる。ろう液のような液相内でのZnの拡散速度は固相内の拡散速度より著しく大きいので、チューブ表面のZn濃度がほぼ均一となり、これにより均一な犠牲陽極層が形成され、熱交換器用チューブの耐食性を向上することができる。

#### 【0012】

また、前記Si粉末の最大粒径は30  $\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。最大粒径が30  $\mu\text{m}$ を越えるとチューブのエロージョン深さが増加するので好ましくない。尚、Si粉末の最大粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満だとSi粉末同士が凝集し、やはりチューブのエロージョンの深さが増加するので、0.1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

#### 【0013】

尚、前記Al合金押出管は、Siと、Mnと、残部Alおよび不可避不純物とを含有し、Siの含有量が0.5質量%以上1.0質量%以下であり、Mnの含有量が0.05質量%以上1.2質量%以下であるAl合金からなることが好ましい。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明の熱交換器用チューブは、Al合金押出管の外表面に、Si粉末とZn含有フラックスとが含まれてなるフラックス層を形成させて構成されている。

#### 【0015】

熱交換器用チューブを構成するAl合金押出管は、Siと、Mnと、残部Alおよび不可避不純物とを含有し、Siの含有量が0.5質量%以上1.0質量%以下であり、Mnの含有量が0.05質量%以上1.2質量%以下のAl合金から構成されている。



## 【0016】

Al 合金押出管の成分組成の限定理由について説明すると、まず、Si は、Al 合金押出管に Si を多く固溶させることで押出管の電位を貴にし、熱交換器を構成する際にチューブにろう付けするヘッダーパイプやフィンを優先的に腐食させることができ、これにより押出管への深い孔食の発生を抑制させ、またろう付け性を向上させると共に良好な接合部を形成してろう付け後の強度を向上させる作用を有する。Si の含有量が 0.5% 未満では所望の効果が得られないので好ましくなく、一方、Si を 1.0% より多く含有させると、合金の融点を低下させてろう付け時の過剰な溶融を招き、さらに押出し性を低下させるので好ましくない。したがって、Al 合金押出管に含まれる Si は 0.5～1.0% に定めた。Si 含有量の一層好ましい範囲は 0.6% 以上 0.8% 以下である。

## 【0017】

Mn は、Al 合金押出管の電位を貴にし、ろう中に拡散し難いためにフィンまたはヘッダーパイプとの電位差を大きくとれ、フィンまたはヘッダーパイプによる防食効果をより有効にし、外部耐食性を向上させ、さらにろう付け後の強度を向上させる作用を有する。Mn の含有量が 0.05% 未満では Al 合金押出管の電位を貴にする効果が少なくなってしまうので好ましくなく、含有量が 1.2% を超えると、押出性が低下してしまうので好ましくない。

したがって、Al 合金押出管に含まれる Mn 量は、0.05～1.2% に定めた。

## 【0018】

次に、チューブ表面に形成するフラックス層には、Zn 含有フラックスと、Si 粉末が含まれており、ろう付け後はチューブの表面全面に溶融したろう材層が形成される。このろう材層中には Zn が均一に分散しているので、このろう材層が犠牲陽極層と同等の働きをし、ろう材層が優先的に面状に腐食されるため、深い孔食の発生が抑制され、耐食性が向上する。

## 【0019】

熱交換器用チューブに対する Si 粉末の塗布量は  $1\text{ g/m}^2$  以上  $5\text{ g/m}^2$  以下の範囲が好ましい。塗布量が  $1\text{ g/m}^2$  未満であると、ろう材量が不足して十

分なろう付け強度が得られず、さらにZnの拡散が不十分になるので好ましくない。また塗布量が $5\text{ g/m}^2$ を超えると、チューブ表面のSi濃度が高くなり、腐食速度が速まるので好ましくない。

#### 【0020】

次にフラックス層には、Zn含有フラックスが少なくとも含まれる。尚、Zn含有フラックスの他に、Znを含まないZn非含有フラックスが含まれていても良い。

Zn含有フラックスには、例えば $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{KZnF}_3$ 等のZn化合物が少なくとも1種以上含まれることが好ましい。また、Zn非含有フラックスには、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ などの弗化物や、前記弗化物の錯化合物である $\text{KAlF}_4$ 、 $\text{KAlF}_3$ などが少なくとも1種以上含まれることが好ましい。

熱交換器用チューブのフラックス層にZn含有フラックスを含有させることで、ろう付け後のチューブ表面にZn拡散層（ろう材層）が形成され、このZn拡散層が犠牲陽極層として機能することによりチューブの防食効果を高めることができる。

#### 【0021】

また、Si粉末とZn含有フラックスとが混合されて塗布されるので、ろう付け時にSi粉末が熔融してろう液となり、このろう液にフラックス中のZnが均一に拡散し、チューブ表面に均一に広がる。ろう液のような液相内でのZnの拡散速度は固相内の拡散速度より著しく大きいので、チューブ表面のZn濃度がほぼ均一となり、これにより均一なZn拡散層が形成され、熱交換器用チューブの耐食性を向上することができる。

#### 【0022】

熱交換器用チューブに対するZn含有フラックスの塗布量は $5\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下の範囲が好ましい。塗布量が $5\text{ g/m}^2$ 未満であると、Zn拡散層の形成が不十分となって防食効果が十分に得られないので好ましくなく、塗布量が $20\text{ g/m}^2$ を超えると、チューブと他の部品との接合部であるフィレット部に過剰のZnが集中し、その接合部において腐食速度が速まるので好ましくな

い。

### 【0023】

上記の熱交換器用チューブに、熱交換器用ヘッダーパイプやフィンをろう付けすることにより、熱交換器を構成することができる。

すなわち、この熱交換器は、本発明に係る熱交換器用チューブと、熱交換器用ヘッダーパイプとフィンとが接合されて構成される。即ち、従来の技術において説明した熱交換器と同様に、熱交換器用ヘッダーパイプと称される左右一對の管体と、その熱交換器用ヘッダーパイプの間に互いに平行に間隔を空けて設けられた複数の熱交換器用チューブと、熱交換器用チューブ同士の間設けられたフィンとで構成されている。そして各熱交換器用チューブの内部空間と熱交換器用ヘッダーパイプの内部空間を連通させ、熱交換器用ヘッダーパイプの内部空間と各熱交換器用チューブの内部空間に媒体を循環させ、フィンを介して効率良く熱交換ができるようになっている。

### 【0024】

#### 【実施例】

Siが0.7質量%、Mnが0.5質量%含まれるAl合金でビレットを作製し、このビレットを押出加工することにより、冷媒通路用穴を10個有し、断面寸法が幅20mm、高さ2mm、肉厚0.20mmのAl合金押出管を製造した。

次に、Si粉末に、Zn含有フラックスを混合してフラックス混合物を調整した。そして、このフラックス混合物を先に製造したAl合金押出管の外表面にスプレー塗布してフラックス層を形成した。Al合金押出管に対するSi粉末及びフラックス混合物の塗布量を表1に示す。このようにして、実施例1～6及び比較例1～4の熱交換器用チューブを作製した。

### 【0025】

次に、JIS3003またはJIS3003/JIS4045クラッド材からなるフィンを用意し、実施例1～6及び比較例1～4の熱交換器用チューブにフィンを組み付け、窒素雰囲気中600℃で3分間保持してろう付けを行った。ろう付け後のフィン付きチューブに対して腐食試験(SWAAT20日間)を行い、チ

ューブの最大腐食深さを測定した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	Si 粉末		フラックス		フィン	最大腐食深さ ( $\mu\text{m}$ )	備考
	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	最大粒径 ( $\mu\text{m}$ )	組成	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			
実施例 1	1	10	$\text{KZnF}_3$	5	JIS3003	75	-
実施例 2	3	10	$\text{KZnF}_3$	10	JIS3003	70	-
実施例 3	5	10	$\text{KZnF}_3$	15	JIS3003	80	-
実施例 4	5	10	$\text{KZnF}_3$	20	JIS3003	75	-
実施例 5	3	10	$\text{ZnCl}_2 + \text{KAlF}_4$	10+10	JIS3003	95	-
実施例 6	3	35	$\text{KZnF}_3$	10	JIS3003	80	エロージョンやや深い
比較例 1	3	10	$\text{KAlF}_4$	10	JIS3003	350	-
比較例 2	3	10	$\text{KZnF}_3 + \text{KAlF}_4$	2+10	JIS3003	300	-
比較例 3	-	-	$\text{ZnF}_2$	10	JIS3003/JIS4045	175	-
比較例 4	-	-	$\text{KZnF}_3$	20	JIS3003/JIS4045	200	-

【0027】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 6 のフィン付チューブでは、最大腐食深さがいずれも  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、チューブの腐食が抑制されていることが判る。実施例 6 は、Si 粉末の最大粒径が大きいので、エロージョンがやや深くなっている。

一方、比較例 1 ではフラックスに Zn が添加されず、また比較例 2 では Zn 含有フラックス ( $\text{KZnF}_3$ ) の添加量が  $2\text{ g/m}^2$  と少なく、更に比較例 3 及び 4 では Si 粉末が添加されなかったために Zn 分布が不均一となり、腐食量が大きくなったものと考えられる。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の熱交換器用チューブによれば、Si 粉末と Zn 含有フラックスとが混合されて塗布されるので、ろう付け時に Si 粉末が溶融してろう液となり、このろう液にフラックス中の Zn が均一に拡散し、チューブ表面に均一に広がる。ろう液のような液相内での Zn の拡散速度は固相内の拡散速度より著しく大きいので、チューブ表面の Zn 濃度がほぼ均一となり、これにより均一な犠牲陽極層が形成され、熱交換器用チューブの耐食性を向上することができる。

#### 【0029】

また、Zn 含有フラックスの塗布量が  $5\text{ g/m}^2$  以上  $20\text{ g/m}^2$  以下の範囲なので、チューブ表面に Zn を均一に設けることができる。


##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来の熱交換器用チューブの斜視図。

【図 2】 従来の熱交換器の斜視図。

##### 【符号の説明】

- 1 チューブ
- 2 フラックス層
- 3 押出管
- 4 穴
- 5 ヘッダーパイプ



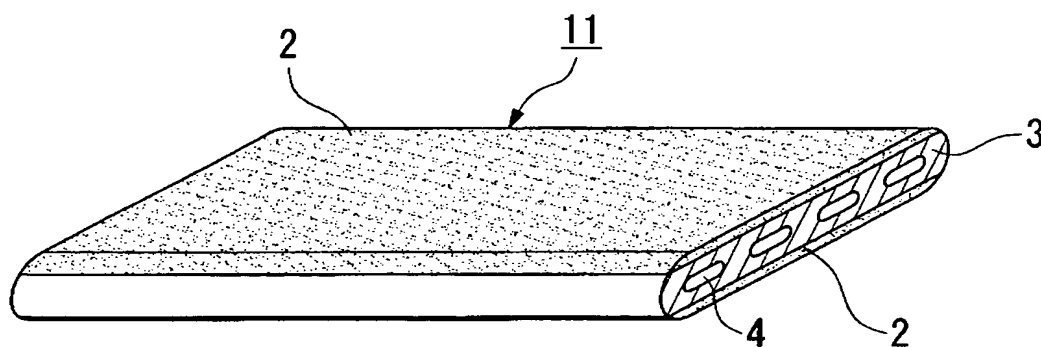
6 フィン

1 1 熱交換器用チューブ

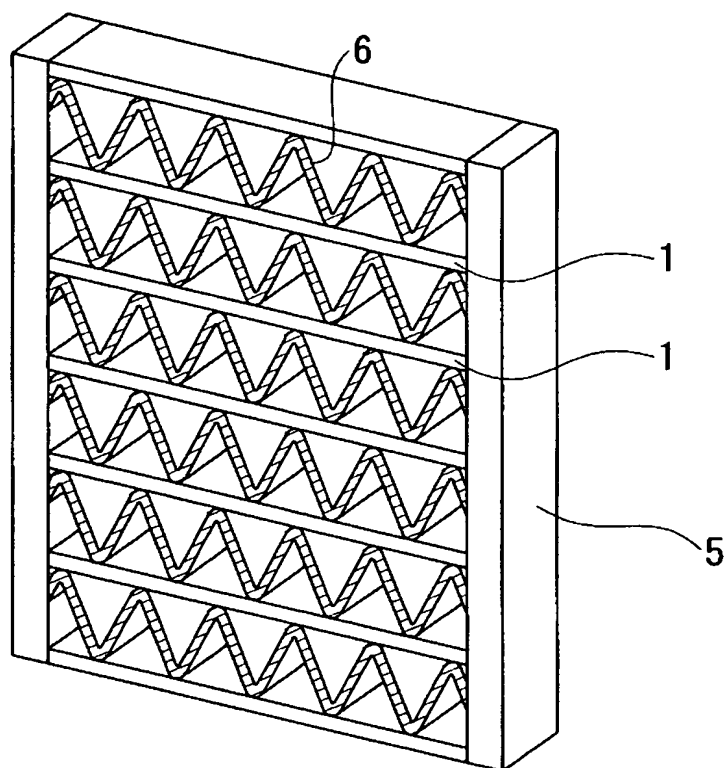
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐腐食性がより優れた熱交換器用チューブを提供する。

【解決手段】 Al合金押出管の外表面に、Si粉末とZn含有フラックスとが含まれてなるフラックス層を形成させてなり、前記Al合金押出管に対する前記Si粉末の塗布量が $1\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であり、前記Zn含有フラックスの塗布量が $5\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であることを特徴とする熱交換器用チューブを採用する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 2 8 1 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 6 7 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝2丁目3番3号

氏 名

三菱アルミニウム株式会社